

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-236841

(43)Date of publication of application : 16.10.1987

(51)Int.Cl.

C08L 9/02

C08L 27/16

C08L 33/08

(21)Application number : 61-079452

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 07.04.1986

(72)Inventor : TAKEMURA YASUHIKO
ZEN SHINICHIRO
MIYABAYASHI TOSHIO
FUJII EIICHI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent resistance to (sour) gasoline, (sour) gasohol and cold, tensile strength and extrudability, consisting of a vinylidene fluoride resin, a specified rubber and a plasticizer.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polymer compsn. consisting of a vinylidene fluoride resin (A) having a degree of polymn. of 100W100,000 and a vinylidene fluoride content of not lower than 90mol% (e.g., a vinylidene fluoride/hexafluoropropene copolymer), at least one rubber (B) selected from the group consisting of acrylic rubber having a Mooney viscosity ML1+4 (100°C) of 20W120 and α,β -unsaturated nitrile/conjugated diene rubber copolymers (or hydrogenated derivatives products) having a Mooney viscosity of 20W150 and a degree of hydrogenation of not lower than 10% and other blendable polymer (C) (e.g., chloroprene rubber) in a weight ratio of A to B + C of 5/95W60/40 and B to C of 100/0W50/50, is blended with 3W40pts.wt. at least one plasticizer (D) selected from the group consisting of adipic acid derivatives, phosphoric acid derivatives and polyether ester compds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-236841

⑫ Int. Cl.

C 08 L

9/02

27/18

33/08

識別記号

LBJ

LGG

LJD

庁内整理番号

6770-4J

7602-4J

7167-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ゴム組成物

⑮ 特 願 昭61-79452

⑯ 出 願 昭61(1986)4月7日

⑰ 発 明 者 竹 村 泰 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑱ 発 明 者 藤 侶 一 郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 富 林 徹 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 藤 井 栄 一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(I) (1) フッ化ビニリデン樹脂

(II) アクリル系ゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム。

(III) その他のブレンド可能な重合体を含有し、
 $(I) / [(II) + (III)]$ の質量比が
 $5/95 \sim 60/40$ かつ $(II) / (III)$ の質量比が $100/0 \sim 50/50$ よりなる重合体組成物100重量部に対し可塑剤3~40重量部含有することを特徴とする加硫可能なゴム組成物。

④ 可塑剤がリン酸エステル化合物、アジピン酸エステル化合物、ポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・エステル系化合物から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1

項記載のゴム組成物。

⑤ 可塑剤がリン酸エステル化合物、アジピン酸エステル化合物から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

(IV) (II) のゴムがアクリル系ゴムおよび/または α 、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの水素化物である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、耐熱性、耐ガソリン性、耐ガソール性、耐チラーガソリン性、耐チラーガソール性、耐ガソリン性と耐寒性のバランスにすぐれ、さらに優れた押出し加工性を有する加硫可能なゴム組成物に関する。

b. 従来の技術

近年、自動車において、耐ガソリン性ゴムからなる部品の使用される雰囲気は、排気ガス規制対策や、性能向上を目的としたエンジンなどの改良の結果、ますます高温となる傾向にあり、耐熱性

特開昭62-236841(2)

に優れた間ガソリン（軸）性ゴムが求められている。さらにガソリンが酸化されてサワーガソリン（ガソリンが酸化されてパーオキサイドを含むガソリンのことを言う。詳しくはA. H. Morrison: Rubber and Plastics News June 26 (1978) に記載されている）が発生し、ゴムを劣化させるという問題が生じている。

さらに世界的な環境汚染の逼迫により、ガソリンにアルコールを混合することが試みられるようになってきた。

このアルコール混合ガソリン（ガソホル）も、通常のガソリン同様酸化されて、サワーガソホルが発生するという問題がある。

従来、耐ガソリン性ゴムとして、ブタジエン-アクリロニトリルゴムが、ホース、ガスケット、O-リング、パッキン、オイルシールなどの用途に広く使用されている。

c. 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、ブタジエン-アクリロニトリルゴムは、耐熱性が高く、さらに耐サワーガソリン

性も不充分であるため、前記のように高温でガソリンと接触する環境において充分な信頼性を有するゴム製品を得ることは困難である。

これを改良する方法として、ブタジエン-アクリロニトリルゴムとポリ塩化ビニルとのブレンド物を使用することによって、耐サワーガソリン性、耐オゾン性の改良を行うことが知られているが（特開昭55-88838号公報）、これによる耐熱性が改良されず、さらに耐ガソホル性も充分とはいえない。

またブタジエン-アクリロニトリルゴムの水素化を行なうことにより、耐サワーガソリン性、耐熱性の改良を行なうことが知られている（特開昭57-78185）。これによると、低極性度が低くなり、また耐熱性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソホル性も充分とはいえない。

また、耐熱性、耐燃性、耐オゾン性に優れた材料としてアクリル系ゴムが使用されているが、かかるゴムは、耐ガソリン性、耐ガソホル性、耐サワーガソリン性において劣り、最悪要求される

自動車のエンジン周りに求められる材料としては不適当であり、この改良が求められている。

例えばこのような改良手段として、アクリル系ゴムとフッ化ビニリデン系ゴムの混合物からなる組成物が提案されているが、かかる組成物では未だ耐ガソリン性、耐ガソホル性、耐サワーガソリン性の改良効果が小さいものである。

d. 問題点を解決するための手段

本発明者らは、耐燃性、耐ガソリン性、耐ガソホル性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソホル性に優れ、さらにすぐれた押出し加工性を有するゴム材料を得るべく鋭意検討した結果、
(1) フッ化ビニリデン樹脂および(2) アクリル系ゴム、α, β不飽和エトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴムを必須成分として含有する重合体組成物と可塑剤3〜40重量部とからなるゴム組成物が、耐燃性、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性に優れるのみならず、鋭しい要求特性である耐ガソホル性、耐サワーガソホル性にも優

れ、さらに良好な引っ張り強さ、伸びおよび耐ガソリン性と耐燃性のバランスを有し、押出し加工性も優れることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、

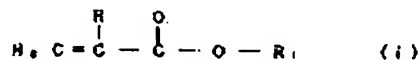
- (I) フッ化ビニリデン樹脂、
- (II) アクリル性ゴム、α, β不飽和エトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム、
- (III) その他のブレンド可能な重合体を含有し、
(I) / ((II) + (III)) の重量比が5/0.5 ~ 60/40かつ(II) / (III) の重量比が100/0 ~ 50/50である重合体組成物100重量部に對し、可塑剤3 ~ 40重量部含有することを特徴とする加硫可能なゴム組成物を提供する。

本発明に使用されるフッ化ビニリデン樹脂(1)は、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビ

特開昭62-236841(3)

ニルフルオリド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレンもしくはアクリル酸エステルなどの1種または2種以上の共重合体であり、かつフッ化ビニリデン含量は、90モル%以上、好ましくは95モル%以上である。フッ化ビニリデン含量が90モル%未満のフッ化ビニリデン樹脂では、耐ガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性の点で、好ましくない。なおフッ化ビニリデン樹脂の重合度は、特に制限されないが、好ましくは重合度100～1000、000のものが用いられる。

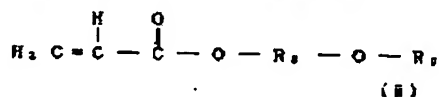
本発明に用いられるアクリル系ゴムは、(A)、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシ置換エステル化合物(B)架橋性モノマーおよび(C)前記(A)、(B)と共重合可能な塩のエチレン性不飽和化合物成分とからなるが、前記(A)成分のアクリル酸アルキルエステルは、下記一般式(1)



(ここで、R₁は炭素数1～18のアルキル基あるいはシアノアルキル基を示す)で表されるものであり、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、n-オクタールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、シアノメチルアクリレート、1-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、1-シアノプロピルアクリレート、2-シアノプロピルアクリレート、3-シアノプロピルアクリレート、4-シアノブチルアクリレート、6-シアノヘキシルアクリレート、2-エチル-6-シアノヘキシルアクリレート、8-シアノオクタールアクリレートなどが挙げ

られ、特に好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、3-シアノプロピルアクリレート、4-シアノブチルアクリレートである。

前記(A)の成分のアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルとしては、下記一般式(2)



(ここで、R₂、R₃は同一または異なっていてもよく、炭素数1～12のアルキル基を示す)で表されるものであり、例えば2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(n-プロポキシ)エチルアクリレート、2-(n-ブトキシ)エチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、2-(n-プロポキシ)プロピルアクリレート、2-(n-ブトキシ)プロピルアクリレートなどが挙げられ、好ましくは2

-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートであり、特に好ましくは2-メトキシエチルアクリレートである。

前記(B)成分である架橋性モノマーは、共重合することによって、得られる共重合体に架橋構造を導入することが可能な単量体であり、例えばジエン系化合物、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン性不飽和化合物、カルボキシ基含有エチレン性不飽和化合物および活性水素基含有エチレン性不飽和化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を挙げることができる。

かかる(B)成分の架橋性モノマーのうち、ジエン系化合物として、例えばアルキリデンノルボルネン、アルケニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンおよびそのダイマーなどの非共役ジエン類、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類が挙げられるが、アルキリデンノルボルネン、アルケニルノルボルネン

特開昭62-236841(4)

ン、ジシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンおよびそのダイマーよりなる群から選ばれた非共役ジエンであることが望ましい。

また、前記(B)成分の親油性モノマーのうち、ジヒドロシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、ジヒドロシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロシクロペンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、活性ハロゲン含有エチレン性不飽和化合物の具体例としては、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルブロミド、2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルクロルアセテート、ビニルクロルプロピオネート、アリルクロルアセテート、アリルクロルプロピオネート、2-クロルエチルアクリレート、

2-クロルエチルメタクリレート、クロルメチルビニルケトン、2-クロルアセトキシメチル-5-ノルボルネンなどが挙げられるが、このうち、ビニルクロルアセテート、2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルベンジルクロリド、2-クロルエチルメタクリレート、2-クロルエチルアクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、カルボキシ基含有エチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

更にまた、活性水素含有エチレン性不飽和化合物としては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのビニルアミド、アリルシアノアセテートなどが挙げられる。

前記(C)成分の他のエチレン性不飽和化合物としては、必要に応じて種々の化合物を使用することが出来るが、その例としては、アクリル酸、メ

11

タクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシ基含有化合物、1,1-ジヒドロペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1,1,2,3-テトラヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,7-トリヒドロペルフルオロヘプテイル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロオクタイル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含弗素アクリル酸エステル、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの第3級アミノ基含有単量体、メチルメタクリレート、オクチルメタクリレートなどのメタク

13

12

リレート、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニルおよびアリルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルエトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、アルキルフマレートなどが挙げられる。

この中でアクリロニトリル、エチレン、酢酸ビニルが好ましく、特にアクリロニトリルが好ましい。

なお、(A)成分と(C)成分との好ましい組み合わせは、(A)成分のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル化合物が、メチルメタクリレート、エチルアクリレートおよびメトキシエチルアクリレートの群から選ばれた少なくとも1種の化合物であり、(C)成分の他のエチレン性不飽和化合

14

特開昭62-236341(5)

物がアクリロニトリルである。

本発明のアクリル系ゴムにおける(A)、(B)および(C)成分の組成比率は、(A)成分30〜99.9重量%、(B)成分0.1〜10重量%および(C)成分0〜0.9重量%である(ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%)。

前記(A)成分が30重量%未満では、引っ張り強さ、伸びなどの物理特性が劣り好ましくない。好ましくは50重量%以上であり、特に好ましくは70重量%以上である。

また、前記(B)成分が0.1重量%未満では、液相に長時間を要し、一方10重量%を越えるとゴムが固くなり架橋ゴムの伸びが低下して好ましくない。好ましくは1〜7重量%であり、更に好ましくは2〜5重量%である。

更に、前記(C)成分は、20重量%以上では(A)成分が少なくなりすぎ好ましくない。

前記アクリル系ゴムは、通常のラジカル重合触媒を用いた乳化重合により製造することができる。なお、アクリル系ゴムのムーニー粘度は特に制限

されないが好ましくはML₁ (100℃) 20〜120のものが得られる。

本発明に用いられるα、β不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴム(以下エトリルゴムと略すことがある。)は(D)α、β-不飽和ニトリル化合物、(E)共役ジエン化合物および(F)前記(D)、(E)と共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物成分からなる本発明(D)成分のα、β-不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリル、α-フルオロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、などがあるが、この中でも特にアクリロニトリルが好ましい。

前記(E)成分である共役ジエンとしては、ブタジエン-1, 3、2-クロロブタジエン-1, 3、2-メチルブタジエン-1, 3、などがあるが、この中でも特にブタジエン-1, 3が好ましい。

前記(F)成分としては、必要に応じて様々な化合物を使用することができるが、その例としては、

15

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、n-オクタールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(n-プロポキシ)エチルアクリレート、2-(n-ブトキシ)エチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、2-(n-プロポキシ)プロピルアクリレート、2-(n-ブトキシ)プロピルアクリレートなどのアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル、メチルメタクリレート、n-オクタールメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビ

16

ニルおよびアリルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシ基含有化合物、1, 1-ジヒドロペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 1-トリヒドロペルフルオロn-ブチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロペルフルオロオクタール(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含フッ素アクリル酸エステル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有化合物、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルブロミド、2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルクロル

17

18

特開電62-236841(B)

アセチート、ビニルクロロアロビオネート、アリルクロロアセチート、アリルクロロアロビオネート、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、クロルメチルビニルエーテル、3-クロロアセトキシメチル-5-ノルボルネンなどの活性ハロゲン含有化合物、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの三級アミノ基含有単量体、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのビニルアミドおよびエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、アルキルマレートなどが挙げられる。この中でも特に(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

本発明の α 、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系

共重合体ゴムにおける(D)、(E)、および(F)成分の組成比率は、(D)成分10~60重量%、(E)成分15~90重量%および(F)成分0~15重量%である(ただし、(D)+(E)+(F)=100重量%)。

前記(D)成分が10重量%未満では、組成物の耐油性が悪化し好ましくない。また前記(D)成分が60重量%以上では、組成物の加工性が悪化し好ましくない。好ましくは20~50重量%である。前記(E)成分が15重量%未満では、組成物の耐油性が悪化し好ましくない。好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

さらに前記(F)成分は、75重量%を越える α 、(D)、(E)成分が少なくなり好ましくない。好ましくは25重量%以下である。

前記 α 、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムは、通常のラジカル重合触媒を用いた乳化重合により製造することができる。

これらの水素化物は、 α 、 β 不飽和ニトリル-

19

20

共役ジエン系共重合体ゴムの水素化物であり、重合体連鎖中において共役ジエン単位部分の水素化率は10%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上である。

前記水素化物は、乳化重合あるいは溶液重合で製造されるニトリルゴムを通常の方法(例えば特開43-39273、特開50-71631、GB2076023などに記載された方法)によって該ゴム中の共役ジエン単位部分を水素化したものである。

本発明の組成物は、ニトリルゴムの水素化物を使用した場合、ニトリルゴムに比べて耐油性、耐熱性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性に優れる。なお α 、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系ゴムおよびその水素化物のムーニー粘度は特に制限されないが、好ましくは41.0(100℃)20~150のものを用いられる。

本発明に用いられるその他のブレンド可能な重合体(II)としては、室温で塊状でも成型でもよく例えばクロロプレンゴム、ヒドリンゴム、クロ

ロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンゴム、エチレン-プロピレン-(ジエン)ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム、天然ゴム、弾薬ゴム、などのゴム類、およびフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂などの熱硬化性樹脂、またはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂などの熱可塑性樹脂類があげられる。

これらの1種または2種以上の混合物を用いてもよい。特にポリ塩化ビニル、フッ素ゴム、ヒドリンゴムが好ましい。

本発明において、(I)フッ化ビニリデン樹脂に対する(II)アクリル系ゴム、 α 、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム、およ

21

22

特開2002-236841(A)

び(Ⅱ)その他のブレンド可能な重合体の重量比、即ち(Ⅰ)/(Ⅲ)+(Ⅳ)は、5/95～60/40、好ましくは10/90～50/50である。(Ⅰ)フッ化ビニリデン樹脂が5重量部未満では耐ガソール性、耐サワーガソール性、耐熱性改良の効果が現れず、好ましくは10重量部以上である。組成物中のフッ化ビニリデン樹脂(Ⅰ)の量が増えるに従って、加工性が悪くなり、またコストが上昇するので使用量の上限はあつと決まり、通常80重量部以下、好ましくは50重量部以下特に好ましくは40重量部以下である。

本発明の組成物中の(Ⅰ)/(Ⅲ)+(Ⅳ)の割合は、使用目的、要求性能に応じて適宜の範囲内で適宜決定することができる。

本発明において(Ⅲ)ゴムに対するその他のブレンド可能な重合体の重量比、即ち(Ⅲ)/(Ⅳ)は100/0～50/50好ましくは100/0～70/30である。この範囲内で使用目的、要求性能に応じて適宜決定することができる。

23

アル酸誘導体化合物、ジイソオクチルイソフタレートなどのイソフタル酸誘導体化合物、ジ-(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸誘導体化合物、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アジペート、ブチルジグリコールアジペートなどのアジピン酸誘導体化合物、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレートなどのアゼライン酸誘導体化合物、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-ノ-ブチルセバケートなどのセバシン酸誘導体化合物、ジエチレンジグリコール・モノラウレートなどの脂肪族酸誘導体化合物、トリブトキシエチルホスフェート、トリ-(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニル・ホスフェートなどのリン酸誘導体化合物、ジブチルメチレンビス・チオグリコレートなどのグリコール誘導体化合物、グリセリン誘導体化合物、エポキシ誘導体化合物などの場合、重合系可塑剤としてポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・エステル系化合物などが利用される。

25

(Ⅳ)のブレンド比が50%をこえると、(Ⅲ)成分が少なくなりすぎて本発明の効果がえられない。

本発明の重合体組成物の混合方法は特に制限はないが、例えば次のような方法を用いることができる。

(イ)フッ化ビニリデン樹脂(Ⅰ)とゴム(Ⅲ)および、その他の重合体(Ⅳ)とをロール、パンナリーミキサー、インターミキサーなどの混合機を用いて混合する方法。

(ロ)フッ化ビニリデン樹脂(Ⅰ)とゴム(Ⅲ)その他の重合体(Ⅳ)とをそれぞれチタックス状または懸濁状態で混合した後、混濁処理して均質化させる方法、または

(ハ)樹脂(Ⅰ)と(ロ)とを用いる方法などが挙げられる。

本発明に用いる可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジブチルフタレート、ジ-ノ-オクチルフタレート、ジメチルシクロヘキシルフタレートなどのフ

24

る。

このうち、アジピン酸誘導体化合物、リン酸誘導体化合物、重合系可塑剤のポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・エステル系化合物が好ましく、とりわけアジピン酸誘導体化合物、リン酸誘導体化合物、ポリエーテル・エステル系化合物が好ましい。これらの可塑剤を用いることによりブリードせずに耐薬液改良効果がみられ、押出し加工性も良好である。

またこれらの可塑剤の中でも、トリブトキシエチルホスフェートなどのリン酸エステル誘導体化合物、ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アジピン酸エステル誘導体化合物を用いた場合、可塑剤のブリードがなく耐薬性を改良する効果が大きく特に好ましい。

本発明に用いる可塑剤の量としては、3重量部未満では耐薬性、押出し加工性改良効果及び硬質調節効果がみられず、40重量部以上では可塑剤のブリードなどがおこり問題である。好ましくは5重量部以上30重量部以下である。

25

特開昭62-236841(8)

可塑剤の配合方法は特に制限されないが、例えば次のような方法を用いることができる。

1) フッ化ビニリデン樹脂(1)にロール、インターミキサーなどの混合機を用いて混合する方法
2) フッ化ビニリデン樹脂(1)とゴム(2)および、その他の重合体(3)とを混合した重合体組成物にロール、インターミキサーなどの混合機を用いて混合する方法。

3) 増粘剤、充填剤、顔料剤、安定剤などの配合製品と同時にロール、パンパリーミキサー、インターミキサーなどの混合機を用いて重合体組成物と混合する方法があげられる。

本発明の加硫ゴム組成物には、通常の配合製品、例えば増粘剤、充填剤、顔料剤、軟化剤、安定剤などを配合することができる。

増粘剤としてはカーボンブラックの他に通常の白色充填剤も使用でき、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクレー、パイロフィライトクレーなどのけい酸アルミニウム、タルク、マイカなどのけい酸マグネシウム、けい酸カルシ

ウム、水酸化アルミニウム、けい酸バリウム、硫酸バリウムなどが使用できる。

これらの増粘剤は予めゴム(2)に配合した後、フッ化ビニリデン樹脂(1)と前記(4)、(5)、(6)の何れかの方法で混合することでも、ゴム(2)とフッ化ビニリデン樹脂(1)とを混合した後、配合することでもできる。

本発明のゴム組成物は、好適な増粘剤を配合することにより、通常の製法方法によって容易に製品物が得られる。

前記増粘剤としては、ゴム(2)中の架橋に利用される官能基の種類に応じて、好適な化合物を選択することができる。

例えばジエン系化合物や、ジヒドロジシクロペンタジエン基含有(メタ)アクリル酸エステルを共重合して、炭素-炭素二重結合を導入した場合には、硫黄、チウラム系などのいわゆる加硫剤や、有機過酸化物などの一般のジエン系ゴム(スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴムなど)に使用され

27

28

る増粘剤を好適に使用することができる。

また、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を共重合してエポキシ基をゴム中に導入した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム類、ジチオカルバミン酸塩類、有機カルボン酸アルカリ金属塩類と硫黄化合物を組み合わせるものなどを使用することができる。

更に、活性ハロゲン含有エチレン性不飽和化合物を共重合して活性ハロゲン基を導入した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム類、有機カルボン酸アルカリ金属塩類と硫黄化合物を組み合わせるものなどを好適に使用することができる。

更にまた、ゴム(2)中にカルボキシル基含有エチレン性不飽和化合物を共重合してカルボキシル基を導入した場合には、有機アミン化合物、多価金属塩類などを好適に使用することができる。ゴム(2)がα,β不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよびその水素化物の場合の架橋に際しては、硫黄、チウラム系などのいわゆる加硫

剤や有機過酸化物などの一般のジエン系ゴム(イソプレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴムなど)に使用される増粘剤を好適に使用することができる。

本発明のゴム組成物は、耐ガンソリン性、耐サワーガンソリン性、耐熱性に優れ、さらに耐しい要求性能である耐ガリホル性、耐サワーガンソリン性にも優れ、また良好な引っ張り強さ、伸び、耐摩耗性を有し、また押出し加工性も良好なため、自動車の燃料系ホースをはじめとして、燃料油、作動油、潤滑油などに接触する各種ホース類、グリースアラム類、バスケット、Oリング、オイルシールなどの各種シール材、また製線用、紡織用、印刷用、製紙用、染色用などの耐油性、耐溶剤性を必要とする各種ロールあるいは伝動ベルト、コンベアベルト、タイミングベルト、チューンテンショナー、オイルダンパーなどに使用することができる。

とくに耐サワーガンソリン性、耐サワーガンソリン性および押出し加工性に優れるという特徴を有

29

30

特開昭62-236841(9)

かして自動車の燃料系ホース用ゴムとして好適に使用することができる。

4. 実施例

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、これら実施例に制約されるものではない。

実施例1～3および比較例1～4

表-1に示した配合処方を用いて、表-3に示したフッ化ビニリデン樹脂(I)とゴム(II)とのブレンド組成物の各試料について、パンバリーミキサーにて配合を行なった。得られた配合物を表-2に示したプレスキュア条件に従いプレスキュアした。

得られた製成ゴムの特性を、下記に示す方法にて評価を行ない、結果を表-3に示した。

引張強さ、伸び、硬さはJIS K 6301の引張試験に準じて測定した。

耐ガソリン性、耐ガソロール性はJIS K 6301の浸漬試験に準じ、表-3に示した条件で測定した。

31

×：ブリードあり

耐サワーガソリン性はろうロイルパーオキサイド2.5gを、Fuel C (イソオクタン：トルエン=1：1 (容積比) の混合溶剤) 97.5gに薄かした後に、試験片を70℃で24時間浸漬することを1サイクルとし、各サイクル毎に試験片を取り出した。100℃で15時間減圧乾燥した後、テンシロンで引張り試験を実施し、オリジナル引張り特性と比較した。

耐サワーガソロール性はFuel Cの代わりに、Fuel Cとメタノールの混合溶剤(容積比で、Fuel C：メタノール=85：15)を用いた以外は、耐サワーガソリン性の評価法と同様にして評価した。

評価結果を表-3に示した。

表-3の結果から、本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐ガソロール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソロール性、耐熱性に優れ、更に引張り強さ、伸び、耐ガソリン性-耐熱性のバランスに優れ、押出し加工性にすぐれたゴム組成

33

耐熱性はJIS K 6301の老化試験の空気加熱老化試験に準じ、表-3に示した条件で測定した。

耐寒性はJIS K 6301の低温衝撃ぜい化試験に準じて測定した。

押出し加工性は配合物をASTM-2236に準じ、径50mm押出し機を用い、スクレー温度140℃、ヘッド温度80℃、回転数30rpm、ダーバイダイで押し出しを実施し、押出し品の真およびエッジ状態を肉眼で判定し、次の基準で評価した。

欠	エッジ状態
○ なめらか	良好
△ やや凹凸あり	若干不良
× ささくれ又は凸凹あり	不良

ブリード状態は加硫シートを1日室温にて放置後、シート表面を肉眼観察し、次の基準で評価した。

- ：ブリードなし
△：若干ブリード気味

32

物を提供し得ることが分かる。

(以下余白)

34

特開2002-236841A

表-1

(単位: 重量部)

配合成分番号	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
ポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤					5	5			2					
スチレン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MAPO-ポリアクリル酸		20	30	50			50	40		20	50	40		50
PEPカ-ポリアクリル酸	30				40	40			20				60	
硬化剤 RS700	10	10		30				15			20			
トリブチルホスホニウム塩	5		15				25							30
TP-95			15		10	20			10				20	
DOP					10		20				10			
硬化剤ネシウA						15	15			10			15	
硬化剤 TT							10						10	
CZ														
TET					10									
M					0.5									
顔料	0.3				0.5	0.5								
安定剤アノニウム		2	2	2			2	2		2	2	0.3	0.5	2
TAC									2.5					
ペーパース 14/40									7.5					
スチレン酸	2.5											2.5		
スチレン酸カリウム	0.5											0.5		

*1 カイロアルミニウム-スチレン酸
 *2 フタール酸-スチレン酸
 *3 安息香酸-スチレン酸
 *4 2,4-ジクロロ安息香酸-スチレン酸
 *5 2,6-ジクロロ安息香酸-スチレン酸
 *6 2,4,6-トリクロロ安息香酸-スチレン酸
 *7 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スチレン酸
 *8 4-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール-スチレン酸
 *9 4-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール-スチレン酸
 *10 1,3-ビス(4-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール)-スチレン酸
 *11 1,3-ビス(4-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール)-スチレン酸

三、

[illegible]

	実 測								比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4級品	150	135	132	160	240	190	171	127	122	130	197	95	210	110	
特 び	500	720	450	360	500	300	340	440	460	510	430	350	395	650	
要 素	77	74	37	79	78	71	76	88	80	85	68	71	69	45	
測定方法 (P=0.01, 40℃×48時間)															
体積比 ΔV (%)	15	8	10	27	21	45	12	11	11	10	25	4	28	42	
層ガラス板性 (P=0.01, 40℃×48時間)															
体積比 ΔV (%)	48	38	40	53	59	74	47	41	48	38	56	27	51	120	
測定方法 (12℃×48時間)															
引張強度変化率 (%)	-37	-35	-27	-50	-35	-20	-51	-26	-28	-28	-37	-48	-80	-87	
伸び - (%)	-45	-37	-51	-63	-48	-25	-61	-68	-53	-52	-40	-55	-85	-48	
測定方法 (12℃×48時間)															
引張強度変化率 (%)	-29	-25	-20	-51	-20	-16	-49	-21	-25	-21	-22	-37	-80	-50	
伸び - (%)	-24	-20	-40	-64	-24	-20	-50	-60	-41	-39	-20	-42	-91	-41	
測定方法 (120℃×72時間)															
引張強度変化率 (%)	-4	-1	+13	-6	-15	+17	-7	-3	-3	+14	-1	+19	-2	+23	
伸び - (%)	-10	-13	-11	-22	-18	+3	-20	-10	-13	-10	-6	-19	-33	-15	
測定方法															
引張強度変化率 T (%)	-30	-32	-39	-43	-60	-50	-30	-35	-32	-32	-17	-43	-30	-16	
伸び - (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	0	0	
測定方法 (目 視)															
引張強度変化率	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	0	0	x	
伸び - (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	0	0	x	

特開昭62-236841(13)

5. 発明の効果

本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソール性、耐熱性に優れ、更に引張り強さ、伸び、耐ガソリン性-耐熱性のバランスに優れ、押出し加工性も良好な組成可能なゴム組成物である。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

平 証 画 正 合(自発)

昭和61年8月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特開昭61-079452号

2. 発明の名称

ゴム組成物

3. 更正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区銀座二丁目11番24号

名称 (株)日本合成ゴム株式会社

取締役社長 吉 光 久

連絡先 日本合成ゴム株式会社 特許部

電話(03)541-4111(代)

4. 更正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 更正の内容

3 8

(1)明細書第7頁第15行中の

「アルコキシ置換エステル化合物」を「アルコキシ置換アルキルエステル化合物」に訂正する。

(2)同第23頁第12～18行中の

「ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アリジン酸エステル誘導体化合物」を「ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アリベートなどのアリジン酸エステル誘導体化合物」に訂正する。

(3)同第36頁の表-2の

「(3)プレスキュア条件 時間(分)」の項における、実施例2の欄の「60」を「80」に、実施例3の欄の「30」を「60」に訂正する。

以 上



方式
審査
印